

УДК 541.64:539.199

ПОИСК ВЗАЙМНОЙ УПАКОВКИ МАКРОМОЛЕКУЛ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОИМИДОВ МЕТОДОМ АТОМ-АТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Сидорович А. В., Милевская И. С., Баклагина Ю. Г.

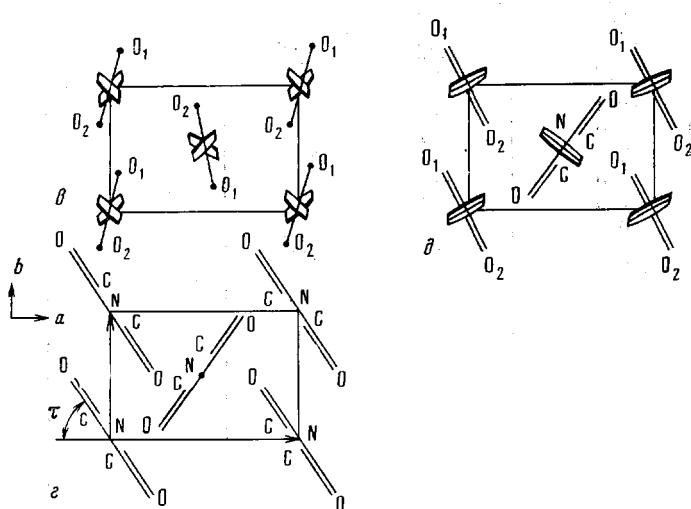
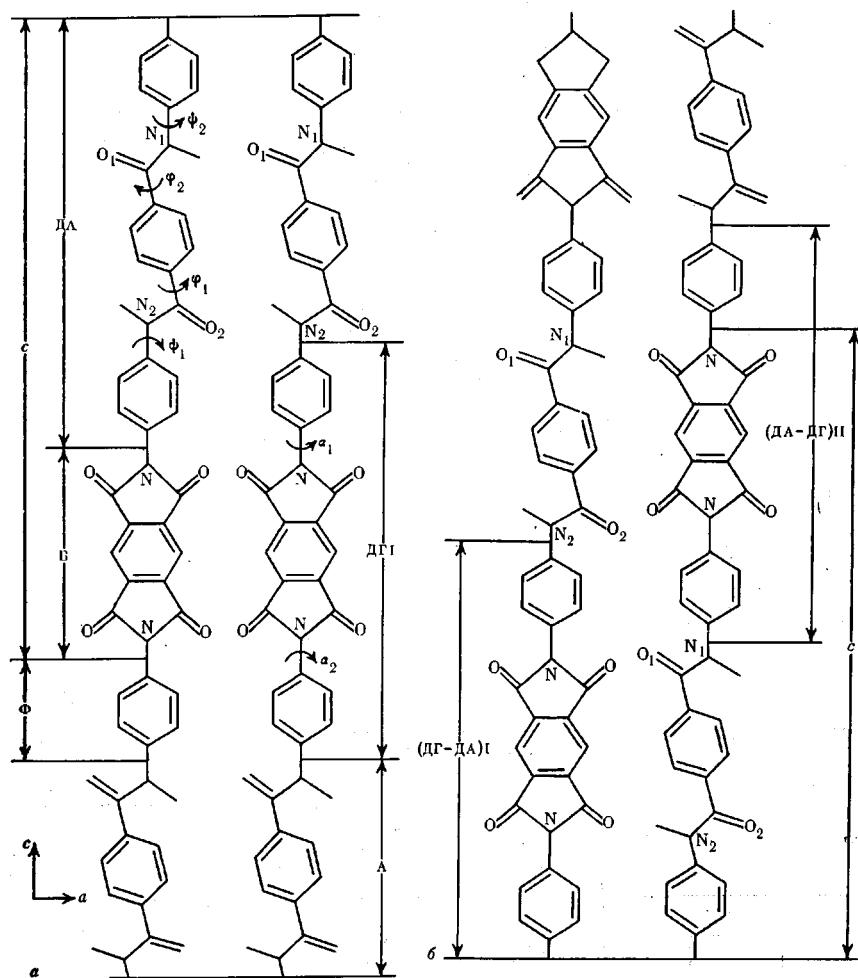
Методами рентгеноструктурного анализа и расчета энергии межмолекулярного взаимодействия в атом-атомном приближении изучена структура полииамидоимида на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и бис-(*n*-аминонитроламида) терефталевой кислоты. Предложена взаимная упаковка молекул в упорядоченных областях, соответствующая минимуму свободной энергии решетки и принципу плотной упаковки. Это смешанная диаминодиангидридная упаковка цепей с плоской структурой фениленамидного участка.

Среди термостойких полимеров полииамидоимиды (ПАИ), так же как полииимида, занимают особое место благодаря комплексу ценных химических, термомеханических и диэлектрических свойств [1]. Исследование большого числа полииимидов на основе пиромеллитимидного диангидрида и различных диаминов [2, 3] дало возможность установить факторы, определяющие способность этих полимеров образовывать упорядоченные структуры, а также корреляцию последних с физико-механическими свойствами [4]. При этом было показано, что плотная упаковка пиромеллитимидных фрагментов играет определяющую роль в формировании кристаллической решетки полииимидов и приводит к образованию послойной структуры.

Введение в диаминный фрагмент пиромеллитимидов амидных группировок, т. е. переход от полииимида к ПАИ, на первый взгляд не должен был бы привести к изменению типа взаимной упаковки цепей ПАИ. Напротив, можно было ожидать, что диаминный слой таких полимеров имеет возможность создать дополнительные межмолекулярные контакты за счет водородных связей между амидными группировками. Действительно, проведенная нами оценка энергии межмолекулярного взаимодействия диаминных и диангидридных слоев в атом-атомном приближении [5] с потенциалами Дашевского [6] дала возможность предположить, что в ПАИ, как и в полииимидах, реализуется послойная укладка цепей (рисунок, а). Однако проводя уточнение структуры по рентгеновским данным, мы пришли к выводу, что следует рассматривать не только послойную, но и смешанную упаковку цепей, когда соседние цепи сдвинуты вдоль оси с на половину периода (рисунок, б). В связи с этим предпринят расчет энергии смешанного диаминодиангидридного слоя и расчет структурных амплитуд для послойной и смешанной упаковки цепей.

В волокнах и ориентированных пленках ($\lambda=2-2,5$) ПАИ-1 возникает аксиальная текстура, ось которой совпадает с направлением оси вытяжки. Для расчетов использовали уточненные значения кристаллографических параметров: $a=0,85$; $b=0,527$; $c=2,54$ нм. Через ячейку проходят две полимерные цепи; $\rho_{\text{кр}}=1550$ и $\rho_{\text{эксп}}=1510$ кг/м³ для двух мономерных звеньев в ячейке.

Небольшое количество рефлексов на рентгенограммах образцов ПАИ-1 не дает возможность определить пространственную группу симметрии. Однако так как дифракционная картина таких образцов схожа с дифракционной картиной других пиромеллитимидов, то можно предположить, что



Варианты послойной (а, в, г) и смешанной (б, д) упаковки цепей ПАИ в проекции на плоскости ac и ab ; проекция диаминного ДА (в), диангидридного Б (г) и (ДА - ДГ)II (д) фрагментов цепи на плоскость ab

проходящие через ячейку цепи образуют взаимную упаковку, аналогичную взаимной упаковке полиимидных цепей [3]. Рассматривая конформационное строение цепей ПАИ, следует обратить внимание не только на повышенную жесткость цепи, но и на продольные и поперечные размеры ее диангидридных фрагментов (рисунок). Как видно из рисунка, часть диаминного фрагмента цепи А, включающей две амидные группировки и фенильную группировку Ф, по своим геометрическим и конформационным параметрам соответствует диангидриду фрагменту Б. В связи с этим взаимное смещение центральной молекулы ячейки на половину периода ($c/2$) может оказаться выгодным для образования плотноупакованных смешанных слоев А – Б. Такое взаимное смещение цепей приводит к погасанию меридиональных рефлексов с нечетным значением l . Действительно, как видно из табл. 1, на рентгенограмме ориентированных пленок ПАИ наблюдаются лишь рефлексы $00l$ с $l=2n$.

Теоретическое рассмотрение взаимной укладки цепей ПАИ было начато с послойной структуры, причем за основу принято конформационное строение диаминного (ДА) остатка, аналогичное полученному в работах [7] для поли-*n*-фенилентерефталамида. На рисунке, *a* обозначены углы внутреннего вращения фрагмента ДА ϕ и ψ . Проведенный нами поиск минимума свободной энергии решетки был выполнен в атом-атомном приближении согласно работе [6] при значениях $\phi_1=30^\circ$, $\phi_2=-30^\circ$, $\psi_1=38^\circ$ и $\psi_2=-38^\circ$. Вклад в энергию решетки от диаминного и диангидри-

Таблица 1

Экспериментальные и теоретические значения межплоскостных расстояний и интенсивностей I для ПАИ-1

нн	$d_{\text{расч}}$, нм	$d_{\text{эксп}}$, нм	$I_{\text{эксп}}^*$	$I_{\text{расч}}$ при укладке	
				смешанной	послойной
001	2,538	—	0	0	2300
002	1,269	1,289	ср (34)	28	3
003	0,846	—	0	0	80
004	0,634	0,634	с (100)	100	100
005	0,508	—	0	0	72
006	0,423	0,428	ср (18)	14	13
007	0,363	—	0	0	0
008	0,317	0,316	с (112)	92	100
009	0,282	—	0	0	15
010	0,254	0,252	сл (7)	6	6
110	0,448	0,448	оч. с	1500	1800
200	0,425	0,425	оч. с	880	640
201	0,419	—	с	60	100
210	0,331	0,324	—	740	160
310	0,250	}	0,251	ср	140
120	0,252				
101	0,860	—	—	80	220
212	0,320	0,321	ср	60	200
214	0,293	0,293	ср	45	400
216	0,216	—	0	0	45
218	0,229	0,226	ср	100	80
208	0,254	0,257	сл	20	10
202	0,419	—	—	20	—
016	0,330	—	0	0	45
320	0,193	}	0,195	ср	40
410	0,197				
401	0,195	}	0	—	15
412	0,195				
420	0,165	}	0,160	сл	1
230	0,162				
314	0,232	}	0,238	ср	80
124	0,234				
324	0,185	—	0	0	200

* с — сильная, оч. с — очень сильная,ср — средняя, сл — слабая. В скобках — интенсивность рефлексов в отн. ед.

ного остатков рассчитывали отдельно. Для диаминной составляющей значения энергии были вычислены в зависимости от угла поворота плоскости амидных группировок относительно кристаллографической плоскости 010. Если рассмотреть подробнее ориентацию диаминного остатка в ячейке, соответствующую минимуму энергии, то можно увидеть, что плоскости амидных групп располагаются таким образом (рисунок, *в*), что оказываются параллельными плоскости *bc*. При этом положении минимум энергии ($E_{\min} = -347,5$ кДж/моль) соответствует конфигурации, наиболее благоприятной для образования межмолекулярных водородных связей. Взаимная упаковка диангидридных фрагментов Б, соответствующая минимуму энергии решетки, приведена на рисунке, *г*. Анализ интенсивности рефлексов *hkl* на рентгенограмме и сравнение их с рассчитанными значениями позволили предположить, что возможным видом укладки является укладка цепей со сдвигом вдоль оси *c* на половину периода. При таком взаимном расположении цепей центральное фениленовое кольцо диаминного остатка соседствует со средней частью пиромеллитимидного цикла. Для расчета такой укладки были выбраны фрагменты, показанные на рисунке, *б*. Исходя из принципа плотной упаковки, мы предположили, что в этом случае конформация диаминного остатка такова, что центральный фениленовый цикл и соседствующие с ним амидные группы должны находиться в одной плоскости, повторяя своим очертанием соседний пиромеллитимидный фрагмент ($\phi_1 = \phi_2 = 0$). Крайние фениленовые циклы повернуты относительно этой плоскости на 90° ($\psi_1 = \psi_2 = 90^\circ$). Подобная же структура с включением двух фениленовых циклов была принята и для диангидридного остатка ($\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$) (рисунок, *а*).

Результаты расчета такой укладки в предположении о паркетном размещении фрагментов цепей в решетке приведены в табл. 2, в которой также представлены результаты оценки энергии для послойного расположения тех же фрагментов. Если рассчитать суммарную энергию слоя, образованного мономерным участком полимерной цепи (период *c*), для послойной структуры, определяемую как $E_{\text{дг}} + E_{\text{да}} - E_{2\Phi}$ (табл. 2), то в минимуме она будет равна $\Sigma E_{\text{п}} = -448,9$ кДж/моль; аналогичная энергия смешанного слоя определяется как

$$E_{(\text{дг}-\text{да})I} + E_{(\text{да}-\text{дг})II} - E_{2\Phi}$$

и в минимуме равна $\Sigma E_{\text{см}} = -454,8$ кДж/моль. Видно, что средняя энергия слоя для послойной структуры очень мало отличается от средней энергии аналогичного смешанного слоя; но это незначительное преимущество энергии ($\Delta E = -5,85$ кДж/моль) свидетельствует все же в пользу смешан-

Таблица 2

Расчет энергии решетки ПАИ-1 ($a = 0,85$; $b = 0,527$ нм) с параметрами Дащевского

$\tau^*,$ град	$E,$ кДж/моль							Φ	
	послойная структура			смешанная структура					
	дА	дГ	$\Sigma_{\text{п}}^{**}$	(дГ — дА)I	(дА — дГ)II	$\Sigma_{\text{см}}^{***}$			
0	>0	>0	>0	>0	>0	>0	>0	>0	
15	>0	>0	>0	>0	>0	>0	>0	>0	
30	-213,6	-149,6	-271,3	-206,9	-201,5	-316,4	-46,0		
35	-220,7	-165,1	-291,3	-216,5	-209,0	-331,0	-47,2		
40	-226,1	-196,5	-331,5	-233,2	-224,1	-363,2	-45,6		
45	-229,9	-235,3	-381,6	-252,0	-235,3	-403,8	-41,8		
50	-230,7	-269,2	-424,7	-267,5	-245,4	-437,6	-37,6		
55	-229,4	-286,7	-448,9	-273,0	-247,9	-454,8	-33,4		
60	-224,5	-273,4	-436,8	-254,6	-245,8	-439,3	-30,5		
75	98,2	>0	>0	>0	-112,9	-	-31,8		
90	>0	>0	>0	>0	>0	>0	>0		

* τ — угол с плоскостью 010. ** $\Sigma_{\text{п}} = E_{\text{да}} + E_{\text{дг}} - E_{2\Phi}$. дГ — диангидридный фрагмент.

*** $\Sigma_{\text{см}} = E_{(\text{дг}-\text{да})I} + E_{(\text{да}-\text{дг})II} - E_{2\Phi}$.

ной укладки. Возможно, что в этом случае, как и в случае поли-(4,4'-дифенилен)пиромеллитимида [8], квантовохимический расчет смог бы выявить более существенную разницу в энергиях. Рассматривая послойную структуру, образованную цепями в конформации, соответствующей минимуму конформационной энергии ($\varphi_1=\varphi_2=\pm 30^\circ$ и $\psi_1=\psi_2=\pm 38^\circ$), найдем, что разность ее энергии и энергии смешанной укладки составляет уже $\Delta E = -107,8$ кДж/моль. Эта величина не может быть скомпенсирована за счет образования водородных связей, которым данная структура благоприятствует.

Таким образом, минимум конформационной энергии полимерной цепи не приводит к минимуму энергии решетки. По всей вероятности, межмолекулярные контакты для плоского фениленамидного участка диаминного фрагмента цепи А в случае смешанной или послойной структуры ПАИ оказываются энергетически более выгодными.

В табл. 1 приведены межплоскостные расстояния d и индексы hkl наблюдавшихся рефлексов, а также рефлексов, которые отсутствуют на дифракционной картине. Для смешанной и послойной структуры приведены в относительных единицах значения интенсивностей рефлексов $00l$, полученных при фотометрировании порошковых ПАИ, и теоретические значения интенсивностей, рассчитанные для всей дифракционной картины. Наилучшее совпадение экспериментальных и рассчитанных интенсивностей (при температурном факторе, равном четырем), как видно из табл. 1, наблюдается для смешанной структуры. Особенно отчетливо это видно для меридиональных рефлексов 002, 005, 009, а также рефлексов 216, 016, 314, 124, 324. Несмотря на бедность дифракционной картины, не позволяющей провести оценку интенсивности большинства рефлексов из-за перекрывания на рентгенограммах ПАИ, мы считаем, что, по всей вероятности, в упорядоченных областях этого полiamidoимида реализуется смешанная упаковка цепей. Такая упаковка соответствует минимуму энергии решетки, рассчитанной в атом-атомном приближении, и принципу плотной упаковки диаминодиангидридных фрагментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Котон М. М. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 6, с. 1199.
2. Баклагина Ю. Г., Ефанова Н. В., Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н., Сидорович А. В., Флоринский Ф. С., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 3, с. 609.
3. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Ефанова Н. В., Сидорович А. В., Зубков В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1235.
4. Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н., Сидорович А. В., Милевская И. С., Баклагина Ю. Г., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 1, с. 127.
5. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Михайлова Н. В., Сидорович А. В., Прохорова Л. К. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 337.
6. Дащевский В. Г. Конформация органических молекул. М.: Химия, 1974, с. 111.
7. Northolt M. G., Van Aarsten J. J. Polymer Letters, 1973, v. 11, № 5, p. 333.
8. Зубков В. А., Милевская И. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 279.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6.XII.1982

SEARCH OF MUTUAL PACKING OF MACROMOLECULES OF AROMATIC POLYAMIDOIMIDES BY ATOM-ATOM POTENTIALS METHOD

Sidorovich A. V., Milevskaya I. S., Baklagina Yu. G.

Summary

The structure of polyamidoimide synthesized from pyromellitic dianhydride and bis-(*n*-aminophenylamide) of terephthalic acid has been studied by X-ray analysis and by calculation of energy of intermolecular interaction in atom-atom approximation. The mutual packing of molecules in ordered regions is proposed corresponding to the minimum of free energy of the lattice and to the principle of close packing. This is a mixed diamine-dianhydride packing of chains with plane structure of the phenylene-amide fragment.